

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 781 783 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.07.1997 Patentblatt 1997/27

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 4/629**, C08F 10/00

(21) Anmeldenummer: **96120745.3**

(22) Anmeldetag: **23.12.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(30) Priorität: **27.12.1995 DE 19548784**

(72) Erfinder: **Rösch, Joachim, Dr.**
67069 Ludwigshafen (DE)

(54) **Metallocenkatalysatorsysteme mit sterisch gehinderten Lewis-Basen**

(57) Katalysatorsysteme, die für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte organische Lewis-Base.

EP 0 781 783 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, die für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte Lewis-Base,

sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Verknüpfung von mindestens zwei olefinisch ungesättigten Monomeren bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 450°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 500 000 kPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems.

Metallocenkatalysatorsysteme, also Katalysatorsysteme welche Metallkomplexe mit mindestens einer vom Cyclopentadienylliganden abgeleiteten Struktureinheit enthalten, werden in zunehmendem Maße für die Polymerisation oder Oligomerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren verwendet.

Verbesserungsbedürftig ist bei diesen Katalysatorsystemen deren Produktivität, ausgedrückt in Menge produziertes Polymer pro Menge eingesetztem Katalysator, sowie die Steigerung des Molekulargewichts der mit den Metallocenkatalysatoren erhältlichen Polymeren.

Der Einfachheit halber wird im folgenden unter Polymerisation die Verknüpfung von mindestens zwei Monomereinheiten und unter Polymere Dimere, Oligomere, Wachse und Hochpolymere verstanden.

DE-OS 26 30 585 beschreibt die Verwendung von sterisch gehinderten Verbindungen $R_2Al(OR'')$ und $Al(OR'')_3$ als Cokatalysatoren in Ziegler-Katalysatorsystemen. Diese Verbindungen zeichnen sich aber nicht durch eine aktivitätssteigernde Wirkung bei der Ziegler-Olefinpolymerisation aus.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde Metallocenkatalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, die einfach herstellbar sind, hohe Produktivität bei der Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren haben und zudem Polymere mit erhöhtem Molekulargewicht liefern.

Demgemäß wurden Katalysatorsysteme, die für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte Lewis-Base

und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Verknüpfung von mindestens zwei olefinisch ungesättigten Monomeren bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 450 °C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 500 000 kPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wobei man als Katalysatorsystem ein solches verwendet, welches als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte organische Lewis-Base

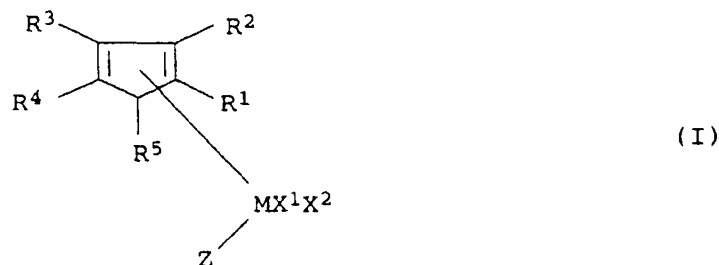
enthält, gefunden.

Als Komponente A) kommen ein Metallocenkomplex oder auch mehrere Metallocenkomplexe in Frage.

Unter Metallocenkatalysatoren sind hier Stoffe zu verstehen, die im allgemeinen durch die Kombination einer Übergangsmetallverbindung oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen, vorzugsweise des Titans, Zirkoniums oder Hafniums, die mindestens einen Liganden enthält, der im weitesten Sinne ein Derivat des Cyclopentadienylliganden ist, mit einem Aktivator, auch Cokatalysator oder metalloceniumionenbildende Verbindung genannt, entsteht und im allgemeinen gegenüber den beschriebenen Monomeren polymerisationsaktiv sind. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A 0 545 303, EP-A 0 576 970 und EP-A 0 582 194 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme

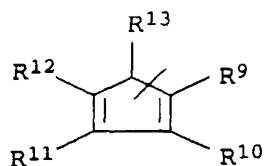
enthalten als aktive Bestandteile im allgemeinen

A) einen Metallocenkomplex oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

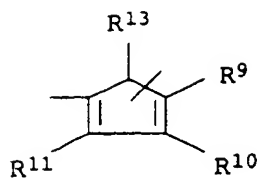
M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram
X^1, X^2	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$
wobei R^6, R^7	C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,
R^1 bis R^5	Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit
R^8	C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,
Z	für X^1 , X^2 oder



steht,
wobei die Reste

R^9 bis R^{13}	Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit
R^{14}	C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, oder wobei die Reste
R^4 und Z	gemeinsam eine Gruppierung $-[Y(R^{15})(R^{16})]_n-E$ bilden, in der
Y	gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,
R^{15}, R^{16}	für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl
n	für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

E für



oder A steht, wobei A —O—, —S—, >NR^{17} oder >PR^{17} bedeutet,

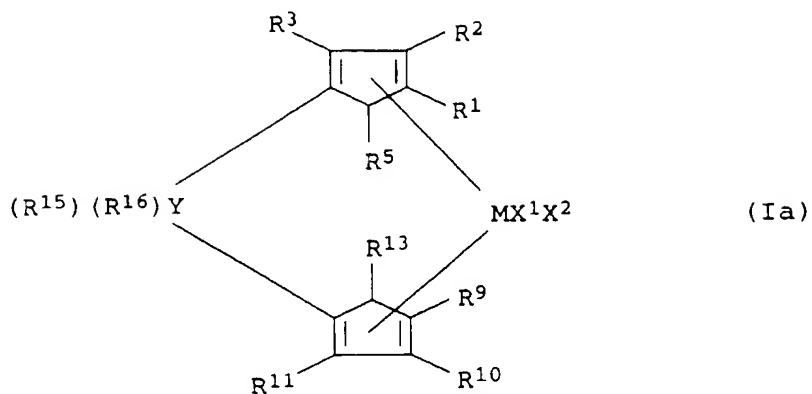
mit R^{17} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(\text{R}^{18})_3$

mit R^{18} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl

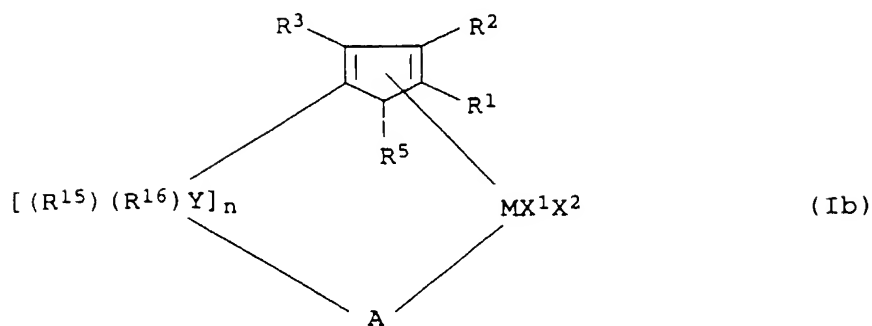
und

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

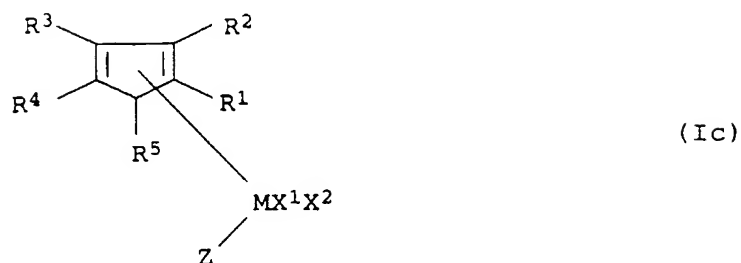
Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen (I) sind



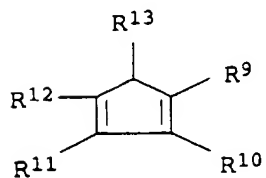
und



und



45 worin Z für X¹, X² oder für



55 steht, wobei R⁴ und Z keine
Gruppierung —[Y (R¹⁵) (R¹⁶)]_n—E— bilden.

Unter der Bezeichnung Metallocenkomplex oder Metallocen werden also nicht nur die Bis(η-cyclopentadienyl)-Metall-Komplexe und deren Derivate verstanden.

Die Reste X^1 , X^2 können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.
 Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- 5 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,
 R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,
 R^2 , R^3 , R^{10} und R^{11} die Bedeutung
 R^3 und R^{11} C_1 - bis C_4 -Alkyl,
 10 R^2 und R^{10} Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
 R^{15} , R^{16} für C_1 - bis C_8 -Alkyl,
 15 M für Titan, Zirkonium oder Hafnium,
 Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und
 20 X^1 , X^2 für Chlor oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

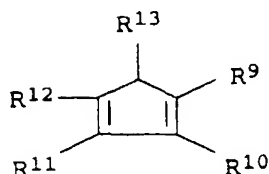
- Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 25 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 30 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 35 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl,
 40 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]hafniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdimethyl.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

- 45 M für Titan oder Zirkonium,
 X^1 , X^2 für Chlor oder C_1 - bis C_{10} -Alkyl stehen,
 50 Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn $n = 1$ ist oder für Kohlenstoff, wenn $n = 2$ ist
 R^{15} , R^{16} für C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_5 - und C_6 -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl,
 A für $—O—$, $—S—$, $>NR^{17}$
 55 und
 R^1 bis R^3 und R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder $Si(R^8)_3$ stehen,
 oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders gut geeignet, in denen Z für X^1 oder X^2 steht und X^1 und X^2 gleich sind. Vorzugsweise ist dann X^1 , X^2 Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^1 bis R^5 in (Ic) steht dann für C_1 - C_4 -Alkyl.

Wenn Z in (Ic) für



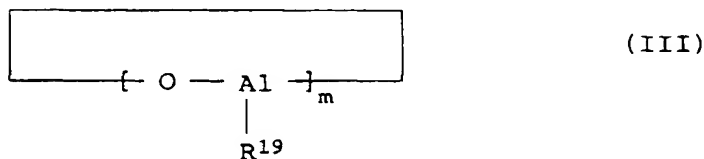
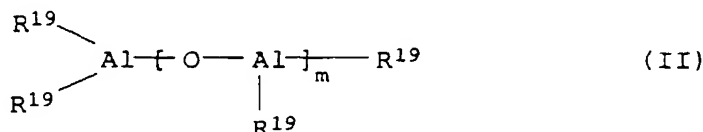
steht, bedeutet X^1 , X^2 vorzugsweise Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^1 bis R^5 sowie R^9 bis R^{13} stehen vorzugsweise für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, insbesondere Octadecyl.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen (Ic) sind Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl, Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid und Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid.

Die Synthese derartiger Übergangsmetallverbindungen (I) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten Cycloalkenylanionen mit Halogeniden der Übergangsmetalle, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind unter anderem in Journal of Organometallic Chemistry, Bd. 369 (1989), Seiten 359 bis 370 beschrieben.

Metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 95/14044 beschrieben.

Gut geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel (II) oder (III)



wobei R^{19} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10^6 :1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10^4 :1, liegt.

Als metalloceniumionenbildende Verbindung B) können auch Koordinationskomplexverbindungen, aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren eingesetzt werden.

Als starke neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV



bevorzugt, in der

M^2 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^3, X^4 und X^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, wie Fluoraryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), in der X^3 , X^4 und X^5 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der WO 93/3067 beschrieben.

Es hat sich als besonders geeignet erwiesen, wenn das molare Verhältnis von Bor aus der metalloceniumionenbildenden Verbindung zu Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 0,1:1 bis 10:1 liegt, insbesondere im Bereich von 1:1 bis 5:1.

Die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) werden üblicherweise für sich alleine, im Gemisch miteinander oder im Gemisch mit metallorganischen Verbindungen der ersten bis dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise n-Butyllithium, Di-n-butylmagnesium, Butyloctylmagnesium, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid verwendet, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten zueinander im allgemeinen nicht kritisch ist.

Vorzugsweise verwendet man C_1 - bis C_{10} -Alkylaluminnoxane als metalloceniumionenbildende Verbindung B) und insbesondere Methylaluminoxan.

Unter sterisch gehinderten organischen Lewis-Basen C) sind organische Verbindungen zu verstehen, welche mindestens ein Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar enthalten, wobei dieses Atom oder diese Atome mindestens eine direkt benachbarte Gruppe hat bzw. haben, die es weithin abschirmen und welche sterische Hinderung hervorrufen können. Im allgemeinen versteht man unter diesen Gruppen kohlenstoff- oder siliziumorganische Reste mit hohem Raumbedarf (sperrige Reste). Die Anzahl der Kohlenstoffatome die in derartigen Resten enthalten sind, liegt üblicherweise nicht unter drei.

Geeignete nicht-aromatische, sperrige Reste sind solche kohlenstoff- oder siliziumorganischen Reste, die in α -Stellung oder höherer Stellung verzweigt sind. Beispiele für derartige Reste sind verzweigte C_3 - bis C_{20} -aliphatische, C_9 - bis C_{20} -araliphatische Reste und C_3 - bis C_{10} -cycloaliphatische Reste, wie iso-Propyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl. Weiterhin kommen als solche Reste siliziumorganische Reste mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Tritolylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl.

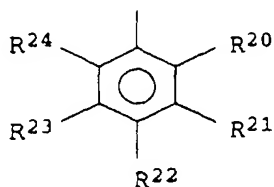
Geeignete aromatische, sperrige Gruppen sind in der Regel C_6 - bis C_{20} -Arylreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise C_1 - bis C_{10} -alkyl- oder C_3 - bis C_{10} -cycloalkylsubstituierte aromatische Reste wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl.

Als Atom oder Atome mit freiem Elektronenpaar oder freien Elektronenpaaren kommen Stickstoff, vorzugsweise in Form von organischen Aminen, Phosphor, vorzugsweise als organische Phosphane, Arsen, vorzugsweise als organische Arsane, Antimon, vorzugsweise als organische Stibane, Sauerstoff, vorzugsweise als Hydroxy- oder Aluminiumoxyverbindungen oder Schwefel, vorzugsweise als Thiole in Frage. Gut geeignete Lewisbasen sind solche mit Stickstoff, Phosphor Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere solche mit Sauerstoff.

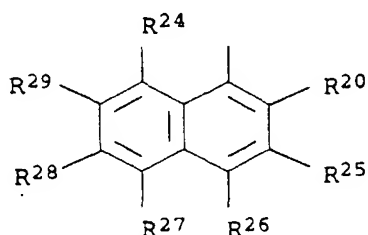
Sehr gut geeignete organische Lewis-Basen sind solche Aryloxyverbindungen der allgemeinen Formel (V) in welcher die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben.



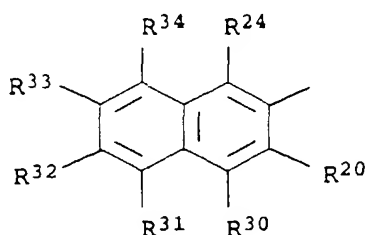
Ar=



(Va)



(Vb)



(Vc)

R^{20} , R^{24} bedeuten dann verzweigte C_3 - bis C_{20} -aliphatische, verzweigte C_9 - bis C_{20} -araliphatische Reste, C_3 - bis C_{10} -cycloaliphatische Reste, siliziumorganische Reste $-SiR'_3$ mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen, C_6 - bis C_{20} -Arylreste, die auch einfach oder mehrfach C_1 - bis C_{10} -alkyl- oder cycloalkylsubstituiert sein können. Beispiele für derartige Reste sind iso-Propyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl, Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Tritolylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl, Phenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-Methylphenyl.

R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} bedeuten Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, vorzugsweise Methyl und weiterhin können die Reste C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Phenyl, Tolyll bedeuten.

X in (V) bedeutet Wasserstoff oder $-AlR^{35}R^{36}$, mit R^{35} , R^{36} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und vorzugsweise Methyl, Ethyl, iso-Butyl. Weiterhin bedeutet R^{35} , R^{36} C_6 - bis C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Mesityl, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenyl. Einer der Reste R^{35} , R^{36} kann auch ein Ar-O-Rest sein, wobei Ar die für (Va), (Vb) und (Vc) spezifizierte Bedeutung hat.

Die Aryloxyaluminiumverbindungen $Ar-O-AlR^{35}R^{36}$ sind im allgemeinen durch Umsetzung der jeweiligen Organoaluminiumverbindungen $AlR^{36}R^{36}R^{37}$, wobei R^{37} Wasserstoff oder die für R^{35} , R^{36} spezifizierte Bedeutung hat, mit der entsprechenden Hydroxyarylverbindung $Ar-OH$ im allgemeinen im molaren Verhältnis $Al:Ar-OH$ 1:1 bis 1:2 erhältlich, wie exemplarisch in Organometallics (1988), Volume 7, Seiten 409 bis 416 beschrieben.

Für die Herstellung von bevorzugten Aryloxyaluminiumverbindungen $(ArO)_2AlR^{35}$, $(ArO)AlR^{35}R^{36}$, worin R^{35} , R^{36} nicht ArO- bedeutet, sind die folgenden Arylhydroxyverbindungen geeignet, die auch als solche bevorzugte Lewis-Basen C) darstellen. Bevorzugte Phenolderivate (V) sind Bis-2,6-trimethylsilyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tritert.-butylphenol, insbesondere 2,6-Ditert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

Bevorzugte 1-Naphtholderivate (V) sind 2,4,8-Tris(trimethylsilyl)naphthol, 2,4,8-Tritert.-butylnaphthol, insbesondere 2,8-Ditert.-butyl-4-methylnaphthol.

Bevorzugte 2-Naphtholderivate (V) sind 1,3-Ditert.-butyl-2-naphthol, 1,3-Trimethylsilyl-2-naphthol, insbesondere 1,3-Ditert.-butyl-2-naphthol.

Das molare Verhältnis von Lewis-Base C), insbesondere den Verbindungen (V), zu der Übergangsmetallkomponente A) liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0001:1 bis 10000:1, vorzugsweise im Bereich von 0,0001:1 bis 2000:1.

Das molare Verhältnis Lewis-Base C), insbesondere Verbindungen (V), zu der metalloceniumionenbildenden Verbindung B) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1000 bis 10000:1, vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 1000:1.

Die Komponenten A), B) und C) des Katalysatorsystems können, vorzugsweise gelöst in inerten Kohlenwasserstoffen, wie Ethylbenzol, Toluol, Heptan, Hexan, in beliebiger Reihenfolge gemischt werden und dann mit dem oder den Monomeren in Berührung gebracht werden. Besonders gute Ergebnisse erhält man aber, wenn die Metallocenkomponente A) mit der metalloceniumionenbildenden Komponente B) vorgemischt und zu dem oder den Monomeren gegeben wird und dann die Lewis-Base C), vorzugsweise die Verbindungen (V) und insbesondere die Aryloxyaluminiumverbindungen aus (Va) zu dem Gemisch dosiert wird.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die bevorzugt einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300 µm aufweisen, insbesondere von 30 bis 70 µm. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace. Weitere Träger sind u.a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise feinteiliges Polypropylen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme lassen sich Oligomere, Wachse und Hochpolymere aus olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen herstellen.

Geeignete olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Ethylen, C_3 - bis C_{12} -Alk-1-ene, wie Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, ferner Styrol, α -Methylstyrol, Cycloolefine, wie Cyclopenten, Norbornen oder aber Diene, wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien oder Norbornadien. Vorzugsweise verwendet man Ethylen, Propen, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder Styrol als olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffmonomere.

Im allgemeinen sind Oligomere vorteilhaft mit Katalysatorsystemen erhältlich, welche unverbrückte Metallocenkomplexe der Formel (Ic) enthalten, für die Hochpolymeren eignen sich besonders gut die Katalysatorsysteme der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib).

Die Oligomere, vorzugsweise Homo- oder Cooligomere aus Ethylen, Propen, 1-Buten, oder 1-Decen haben im allgemeinen eine mittlere Molmasse M_w bestimmt mit der Methode der Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran bei 30°C und gegen Polystyrolstandard im Bereich von 100 bis 10000, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 5000.

Die Hochpolymeren, vorzugsweise Homo- oder Copolymere aus Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder Styrol, haben üblicherweise eine mittlere Molmasse M_w , bestimmt mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135 °C gegen Polyethylen- oder Polypropylenstandard, im Bereich von 10000 bis $5 \cdot 10^6$, vorzugsweise im Bereich von 30000 bis $2 \cdot 10^6$.

Der Zusatz der Lewis-Base C) führt in der Regel zu einer Erhöhung der mittleren Molmasse M_w zum um 1 bis 20 %, im Vergleich analogen Katalysatorsystemen ohne Lewis-Base.

Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der Polymeren aus olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, gemessen mit der GPC-Methode wie oben beschrieben, liegt üblicherweise im Bereich von 1,4 bis 5,0, vorzugsweise im Bereich von 1,8 bis 3,2.

Die Herstellung der Polymeren aus den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann in den üblichen Reaktoren entweder kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 0,1 bis 500000 kPa, vorzugsweise 100 bis 250 000 und insbesondere 100 bis 100 000 kPa, Temperaturen von 0 bis 450°C, vorzugsweise 20 bis 250°C und insbesondere 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

Das mittlere Molekulargewicht der Polymeren kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, welche im allgemeinen zu einer Reduzierung des Molekulargewichts des Polymeren führt oder durch Variation der Polymerisationstemperatur, wobei hohe Polymerisationstemperaturen üblicherweise zu reduzierten Molekulargewichten führen.

In einem bevorzugten Verfahren dosiert man eine Mischung aus dem Metallocenkomplexe A) und Methylaluminumoxan als Komponente B) in Toluol zu dem Monomeren. Kurz danach gibt man die Lewis-Base C) zu dem Polymerisationsgemisch.

Beispiele

Versuche 1, 2V, 5, 6: Propenpolymerisationen bei 2000 kPa

In einem Stahlautoklaven mit einem Nutzvolumen von 1 l wurde Propen vorgelegt und auf 50 °C erwärmt, wobei sich ein Druck von 2000 kPa im Reaktor einstellte. Dann wurde eine Lösung der Metallocenverbindung A) in 32 ml (Versuch Nr. 5: 16 ml, Versuch Nr. 6: 4 ml) 1,7 M toluolischer Methylaluminumoxanlösung als Komponente B) zugegeben (Al :

Übergangsmetall = 500 : 1). Fünf Minuten später wurde die Lewis-Base C) gelöst in Ethylbenzol zugegeben. Die Polymerisationsreaktion wurde so lange durchgeführt, bis der Reaktordruck gerade unter 300 kPa abgesunken war (25 bis ca. 90 Minuten, je nach Katalysatorsystem). Überschüssiges Propylen wurde dann abgelassen und das Reaktionsprodukt isoliert und analysiert.

5

Versuch 3: Gleichzeitige Zugabe der Lewis-Base C)

Es wurde analog Versuch 1 gearbeitet, jedoch wurde die Lewis-Base C) zuvor in der Katalysatorlösung gelöst.

10 Versuch 4: Zugabe der Aryloxyaluminiumverbindung

Es wurde analog Versuch 1 gearbeitet, jedoch wurde eine Lösung von 2,2 g (100 mmol) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 9,96 g (50 mmol) Triisobutylaluminium in 50 ml Toluol anstatt der reinen Phenolkomponente zugegeben.

15 Versuche 7 bis 13 und 15, 15V: Polymerisationen von Ethylen, Propen und 1-Decen ohne Überdruck

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 500 ml Pentan vorgelegt und bei 40 °C eine Mischung aus Metallocenkomponente A) in 32 ml 1,7 M toluolischer Methylaluminoxanlösung zugegeben. Danach wurde das gasförmige Monomere in die Pentanmischung eingeleitet. Im Falle des flüssigen 1-Decen als Monomeres wurde dieses vor der Zugabe der Metallocen/Methylaluminoxanmischung in Pentan vorgelegt. Zehn Minuten nach der Dosierung des Katalysators wurde die Lewis-Base C) zugegeben und die Polymerisation 5 h lang durchgeführt, das Polymere oder Oligomere isoliert und charakterisiert.

25 Versuch 14: Polymerisation von Propylen mit kationischem Aktivator

In einen 1 l Stahlautoklaven wurden 350 g Propylen einkondensiert und auf 50 °C erwärmt, wobei sich ein Druck von 2000 kPa einstellte. Man gab dann eine Lösung der Metallocenverbindung in 50 ml Toluol und eine Lösung von 0,99 g (5 mmol) Triisobutylaluminium in 50 ml Toluol zu und startete die Polymerisation durch Zugabe von 80 mg (0,1 mmol) Dimethylanilinium[tetrakis(pentafluorphenyl)borat], gelöst in 20 ml Toluol. Nach fünf Minuten gab man das Reaktionsprodukt aus 11 mg (0,5 mmol) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 12,5 mg (0,25 mmol) Triisobutylaluminium, gelöst in 20 ml Ethylbenzol, zu. Die Polymerisation wurde solange durchgeführt, bis der Reaktordruck gerade unter 300 kPa gesunken war (30 min). Überschüssiges Propylen wurde entfernt und das Reaktionsprodukt isoliert und analysiert.

35 Versuche 16, 16 V: Polymerisation von Styrol

In einem Rundkolben wurden 104,1 g (1,0 mol) Styrol vorgelegt und bei 60 °C 12 ml (110 mmol) 10 %ige toluolische Methylaluminoxanlösung und 7,6 mg (0,033 mmol) Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl zugegeben. Danach wurde die Additivkomponente C) zugegeben und die Polymerisation 3 min lang durchgeführt, das Polymere mit 60 ml Methanol gefällt, isoliert und charakterisiert.

40 Die Parameter und Ergebnisse der Olefin- bzw. der Styrolpolymerisationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ein V nach der Versuchsnummer bezeichnet einen Vergleichsversuch zu dem direkt vorangegangenen Versuch ohne Zusatz der Komponente C).

45

50

55

Tabelle 1 : Polymerisation und Oligomerisation von Olefinen und von Styrol

Vers Nr.	Metallocen A) mg/mmol	Lewis-Base C)/ mg/mmol	Verhältnis Lewis-Base C): Metalloccen A)	Monomer	Aktivität g Polymer/mmol Metall+h	Mn; Mw/Mn	Schmelzpunkt °C ^{b)}
1	M1,80/0,1	1/2200/10	100:1	Propen, 350 g	6600	640;2,1	Flüssigkeit
2V	M1,80/0,1	--	--	Propen, 350 g	2250	490;2,2	Flüssigkeit
3	M1,80/0,1	1/11000/50	500:1	Propen, 350 g	3200	580;2,2	Flüssigkeit
4	M1,80/0,1	2/22000/100	500:1	Propen, 350 g	7920	1040;2,5	Flüssigkeit
5	M1,40/0,05	1/22000/100	2000:1	Propen, 350 g	15840	1360;2,6	Flüssigkeit
6	M1,80/0,01	1/220/1	100:1	Propen, 350 g	44000	1480;2,4	Flüssigkeit
7	M2,42/0,1	1/11000/50	500:1	Propen, 100 g/h	860	19800;1,9	132
8V	M2,42/0,1	--	--	Propen, 100 g/h	620	15200;1,9	130
9	M3,58/0,1	1/11000/50	500:1	Propen, 100 g/h	940	121000;1,7	150
10V	M3,58/0,1	--	--	Propen, 100 g/h	760	89000;1,8	150
11	M3,58/0,1	1/11000/50	500:1	Decen, 300 ml	580	18900;2,4	Flüssigkeit
15V	M3,58/0,1	--	--	Decen, 300 ml	400	16000;2,4	Flüssigkeit
12	M4,29/0,1	1/11000/50	500:1	Ethylen, 100 g/h	920	290000;2,3	107
13V	M4,29/0,1	--	--	Ethylen, 100 g/h	640	195000;2,4	107
14	M1,80/0,1	2	2,5:1	Propen, 350 g	6600	670;2,1	Flüssigkeit
16	M5,7,6/0,033	1/0,068/0,00033	0,0099:1	Styrol, 104,1 g	1536	150700;2,0	Syndiotakti- zitata) 98 %
16V	M5,7,6/0,033	--	--	Styrol, 104,1 g	1124	139500;2,1	Syndiotakti- zitata) 98 %

Zu Tabell 1: Legende

M1 = Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

M2 = rac-Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

M3 = rac-Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid

5 M4 = Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

M5 = Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl

1 = 2,6-Ditert.-butyl-4-methylphenol

10

2 = Bis[(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)]monoisobutylaluminium

a) Gemessen mit der Methode der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

15

b) Gemessen mit der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Patentansprüche

20 1. Katalysatorsysteme, die für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

25

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte, organische Lewis-Base.

30

2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei die Komponente B) ein C_1 - bis C_{10} -Aluminoxan ist.

3. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Komponente C) eine sterisch gehinderte Hydroxyarylverbindung oder eine sterisch gehinderte Aryloxyaluminiumverbindung ist.

35

4. Katalysatorsysteme nach Anspruch 3, wobei die sterisch gehinderte Hydroxyarylverbindung oder die sterisch gehinderte Aryloxyaluminiumverbindung C) Phenolderivate, Naphtholderivate oder Hydroxyanthracenderivate sind, in welchen die, der Hydroxy- oder Aluminiumoxygruppe direkt benachbarten, substituierbaren Ringpositionen sperrige Reste tragen.

40

5. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Verknüpfung von mindestens zwei olefinisch ungesättigten Monomeren bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 450 °C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 500000 kPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorsystem ein solches verwendet, welches als aktive Bestandteile

45

A) einen Metallocenkomplex der Metalle der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung und

C) eine sterisch gehinderte organische Lewis-Base

50

enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Komponente B) ein C_1 - bis C_{10} -Aluminoxan ist.

55

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, wobei die sterisch gehinderte Hydroxyarylverbindung oder die sterisch gehinderte Aryloxyaluminiumverbindung C) Phenolderivate, Naphtholderivate oder Hydroxyanthracenderivate sind, in welchen die, der Hydroxy- oder Aluminiumoxygruppe direkt benachbarten, substituierbaren Ringpositionen sperrige Reste tragen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 12 0745

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 443 (C-1239), 18. August 1994 & JP 06 136053 A (MITSUI), 17. Mai 1994, * Zusammenfassung *	1-7	C08F4/629 C08F10/00
Y	& DATABASE WPI	1-7	
X	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-197147 * Zusammenfassung *	1-7	
Y	--- EP 0 488 533 A (UBE INDUSTRIES) * Ansprüche 1,4 * * Beispiel 1 *	1-7	
Y	--- FR 2 317 312 A (MONTEDISON) * Ansprüche 1-4,8-10 * * Beispiele 1,6 *	1,3-5,7	
Y	--- WO 95 10546 A (DSM) * Ansprüche 1,2,10 * * Seite 14; Beispiel V *	1,3-5,7	
Y	--- POLYMER BULLETIN, Bd. 34, Nr. 5/6, Mai 1995, Seiten 555-561, XP000508935 COSTA MARCO: "The role of hindered Lewis Bases on the catalyst performance of TiCl3 for propylene polymerization" * das ganze Dokument * * BHT und TBMP *	1,3-5,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08F
Y	--- EP 0 648 786 A (TOSOH) * Ansprüche 1,2 * * Beispiel 1 *	1,3-5,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abgeschlossen am Datum der Recherche 17. März 1997	Prüfer Fischer, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (3.03) (PecC08)